

# 縮合多環化合物の電気傳導に對する理論的考察

山 本 大 二 郎

(昭和 29 年 11 月 20 日受理)

## A Theoretical Consideration on the Electric Conductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic Compounds

Daijirō Yamamoto

### 緒 言

ある種の色素が光傳導現象を示したり、或は抵抗の溫度係數が半導體的性質を示すことが、實驗的に明らかになりかけたのは、最近のことで、有機半導體の名稱が生まれて、種々の興味ある結果が報告されている。<sup>1)</sup> Vartanyan<sup>2)</sup> は Triphenylmethane 系の色素や Trypaflavin 等の塩基性色素の薄膜が光傳導を呈することを示した。後、Nelson<sup>3)</sup> はこれを追試し、確認するとともに簡単な理論的見解を述べた。一方、赤松・井口兩氏<sup>4)</sup> は Threne 系色素を始め、多くの縮合多環化合物の電気傳導度を、粉末壓縮法によつて測定し、傳導度の溫度變化が半導體的性質を示し、且つ、眞性半導體的であることを示した。その後兩氏は光傳導及び吸收光の波長との関係をも確かめ、有機半導體としての性質を明らかにした。また、Eley, Nelson<sup>5)</sup> 等は、最近に各種の色素で、同様に半導體的性質を見出している。有機半導體の名稱の生まれる前の古い研究ではあるが、Suhrmann<sup>6)</sup> (1935) によつて研究された、ナフタリン及びアントラセンを中間層とする光電管の複合光陰極 [K]-ナフタリン-K、及び [K]-アントラセン-K の紫外部に現われる光電子放射の極大も、この種の問題に關連せるものであろう。

以上の諸問題は結局色素結晶、或いは廣い意味で、共軛二重結合系化合物結晶の半導體的性格を示すものである。併し、このような現象に對する理論的考察は乏しい。<sup>7)</sup>

筆者は傳導帶を假定して、抵抗値、分子間距離の問題に對する理論的考察を行う。上記の諸實驗の内でも取扱いが容易なのは、赤松・井口兩氏<sup>4)</sup> によつて取扱かれた、縮合多環化合物に就いて得られた結果である。その理由は、それらの物質はイオン性がなく、イオン傳導を全く考慮する必要がなく、また、粉末壓縮法で必ず考えなければならない、接觸抵抗の問題が嚴密に顧慮されているので、Vartanyan, Nelson 兩氏の實驗に比して、傳導度の値をより定量的に取扱うことができるからである。筆者はここに、赤松・井口兩氏の實驗値をかりて、簡単な考察を試みる。

## I 粉末壓縮法に對する考慮

傳導現象の理論的考察を行う前に、基礎となる實驗値を提供する實驗法、特にこの場合は粉末壓縮法に對する考慮が必要である。すなわち、先ず粉末壓縮法に現われる接觸抵抗の問題を解決しておかねばならない。

壓粉法に於ける抵抗と壓力との關係は、黒鉛、カーボンブラック等の粉末に對して、二つの式が提出されている。その一つは E. Ryschkewitch<sup>10)</sup> による次式と、

$$\rho = a/p + b \quad \dots\dots(1)$$

(但し、 $\rho$ …比抵抗  $\Omega\text{cm}$ ,  $p$ …加壓壓力  $\text{kg/cm}^2$ ,  $a, b$ …常數)

J. Brunner 及び H. Hammerschmid<sup>11)</sup> による次式である。

$$\rho = \alpha/\sqrt{p} + \beta \quad \dots\dots(2)$$

(但し、 $\alpha, \beta$ …常數)

高橋氏<sup>12)</sup> の實驗によれば、種々の炭素粉末を壓粉法で抵抗を測定すると、両者が現われ、R. Holm<sup>13)</sup> の理論を參照して、(1)式に適合する場合は加壓によつて、接觸點の數を増すのみで、接觸點の接觸面積は殆んど一定しており、(2)式に適合する場合は、粉末は大型で、間隙ある構造を有するために、加壓により扁平化し、かつまた、軟質で可塑變形を起し、接觸面積の増加によると示されている。赤松・井口兩氏<sup>14)</sup> の同様な種類の試料での實驗では(1)式を採り、接觸點の増加によるものと考えている。

赤松・井口兩氏<sup>3)</sup> の Isoviolanthrone の粉末に於ける抵抗——加壓壓力の關係は、炭素類の粉末の場合と異なり、抵抗は  $80\text{kg/cm}^2$  位の壓力では一定値を示し、(1)、(2)兩式とは異なつたものとなる。兩氏の實驗値を基に實驗式を立てれば、次式がその關係をよく満足する。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} \rho &= a \left( \frac{1}{P} - \frac{1}{P_c} \right) + b & (P < P_c \text{に對して}) \\ \rho &= b & (P > P_c \text{に對して}) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(3)$$

である。いいかえれば、 $P_c$  なる一つの critical pressure を導入することによつて、その性質をよく説明できる。

$P_c$  なる critical pressure の現われる理由は次の如く考える。すなわち、 $P_c$  を境に粉末は大きい可塑變形を生じ、粉末的性格からブロック的性格に移行すると考えるのである。例えば、ナフタリンの粉末は壓縮すると、容易にブロックになるのに似た現象を考えるのである。このように考えれば、 $P_c$  以上の壓力にて示す抵抗値は、その物質自身の抵抗と考えられる。 $P_c$  の定量的意義は次の如く考えられる。

粉末の塑性變形という言葉は從來深く考えないで用いて來てているが、ここで、塑性について一

應考慮する必要がある。一般に固體の塑性は、Seitz と Read<sup>15)</sup> によれば次の五種に分類される。

- (1) 辻り (Slip)
- (2) クリープ (Creep)
- (3) 双晶 (Twin)
- (4) 破斷 (Rupture)
- (5) 疲勞 (Fatigue)

粉末法に於ける粉末の塑性變形は、ブロック化する點より見て、辻りと破斷による効果が大きいと考えられる。もし、加壓に於いて、時間的經過が注目されるならば、クリープ的要素も多分に含まれるであろう。

縮合多環化合物は分子性結晶であり、結合は強い Van der Waals 力による。このような化合物に於ける辻り、破斷の研究はないが、ナフタリンの單結晶のクリープを取扱つた Kochendörfer<sup>16)</sup> の研究が参考になる。先に辻りについて考える。辻りが、格子面の辻りによるとすれば、一つの平衡位置より、次の平衡位置までの移動に對して、ポテンシャルの障壁を乗り越えなければならない。それらの結晶に於いて、辻りの方向の分子間隔（相隣る分子の中心間距離）を  $d$  とすると、 $d$  を周期とするポテンシャル障壁を乗り越えなくてはならない。辻りに對するポテンシャル障壁の形は複雑であろうが、簡単に次式を採る。

$$U = \frac{V}{2} (1 - \cos \frac{2\pi}{d} x) \quad \dots\dots(4)$$

これは hindered rotation に使用される式と同一で、 $U$  はポテンシャル（平衡點に於いて  $U = 0$  にとる）、 $V$  は  $d/2$  に於けるポテンシャルで、辻りの活性化エネルギーに相當する。 $x$  は辻り方向の座標である。この場合分子に作用する力  $F$  は

$$F = -\frac{dU}{dx} = \frac{\pi \cdot V}{d} \sin \frac{2\pi}{d} x \quad \dots\dots(5)$$

なので、 $\pi V/d$  以上の力が辻り方向にそつて分子に加われば辻りを生ずる。

辻りに對する活性化エネルギーの測定結果は、縮合多環化合物に對して見當らない。しかし、その値は結合の Van der Waals エネルギーよりも小さいものと考えられる。液體の粘性に對しては、Eyring-派<sup>17)</sup> の研究があり、蒸發エネルギー ( $E_v$ ) と、粘液流動の活性化エネルギー ( $E_f$ ) との間には

$$E_f = \frac{E_v}{n} \quad \dots\dots(6)$$

があり、 $n$  は無極性の液體に對しては 3、有極性の液體に對しては 4 であることが知られている。固體の場合は、有様が異なるが、昇華熱よりは、塑性流れの活性化エネルギーは同じ様に低いと

考えられる。他方<sup>18)</sup>の迂りの問題は金屬では廣汎な研究が行われている。分子性結晶を金屬から類推することは危険であるが、目下對象にしている分子性結晶の結合エネルギーに相當する金屬結合のエネルギーを持つた金屬を對應させてみると、第1表のようである。

第1表 金屬と縮合多環化合物の結合エネルギーの比較及び金屬の迂りの活性化エネルギー

金 屬			縮 合 多 環 化 合 物	
金 屬 名	結合エネルギー K.cal/mol	活性化エネルギー K.cal/mol	物 質 名	結合エネルギー
Cd	28	15.2	Perylene	29
Zn	32.5	16.8	Coronene	35.5
Bi	48	20.0	Pyranthrone	43.3
Al	55	22.2	Violanthrone	48.5
Sn	77	17.3	Isoviolanthrone	51.5

格子構造も結合エネルギーの様式も全く異なる兩者ではあるが、一つの類推として、縮合多環化合物の中で、表にかかげた物質の活性化エネルギーを15~20 K.cal/molと一應假定する。

今、15 K.cal/mol とした時、分子性結晶に迂りを起させる加壓々力を求めてみよう。(5)式よりその力Fは、 $d \sim 20\text{\AA}$  ととれば、次のようになる。

$$F = \frac{V}{d} \pi = 1.6 \times 10^{-5} \text{ dyne/molecule} \quad \dots\dots(7)$$

次に  $80\text{kg/cm}^2$  の critical pressure について考える。對象が粉末なので、shearing stress を考えることは困難であるが、ブロックの様に考え、加壓方向に對してなる  $\theta$  方向に迂りを生ずるならば、shearing stress  $\sigma$  は

$$\sigma = \frac{F}{2} \sin 2\theta \quad \dots\dots(8)$$

なる故に、最大値として、 $80\text{kg/cm}^2 \times 1/2 = 40\text{kg/cm}^2$  となる。これを格子面に對する shearing stress に換算すると、分子間距離を  $20\text{\AA}$  と假定して、格子面の最小要素は  $(20\text{\AA})^2$  となるから

$$\sigma_m = \sigma \times (20 \times 10^{-8})^2 \text{ dyne} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ dyne} \quad \dots\dots(9)$$

となる。この値を(7)式の値と比較すると、約  $1/10$  で、上限の値を考えてもこれだけであるから、この加壓にては迂りを生じないことになる。

しかし、金屬に於いてもこれと同様で、Becker<sup>19)</sup>が行つた金屬の迂りの同種の考察に於いても、理論値は實測値の  $10^3$  倍位である(金屬の迂りは  $10^7$  dyne/cm<sup>2</sup> 位で生ずる)。この喰い違いを救うのは dislocation theory<sup>20)</sup> であり、金屬の迂りに對して、實測値に略々相當する理論値を與える。dislocation を大きく意味ずける lattice defect は、しかしながら、分子性結晶に於いては不明である。しかし、Kochendörfer<sup>16)</sup>のナフタリン結晶の塑性實驗は、dislocation を認め、有機物質に於いて、塑性流れは迂り面上の critical shearing stress によつて決定され、迂りは本質

的な點に於いて、すべて金屬及びイオン結晶に於けると類似な仕方で起ることを指摘している。(ナフタリン單結晶では $\bar{\epsilon}$ は $12\sim 13\text{kg/cm}^2$ で、破斷は $22\text{kg/cm}^2$ で生ずる)。

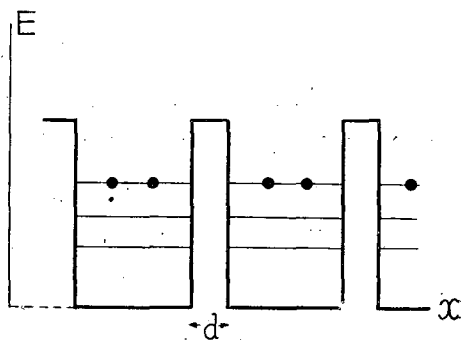
このような見地からすれば、Isoviolanthroneの場合の $80\text{kg/cm}^2$ の加壓 $\bar{\epsilon}$ 力は充分 $\bar{\epsilon}$ りを生ぜしめ、更に破斷をも生ぜしめるであろう。金屬及びイオン結晶に於ける破斷は、Bi (111)– $32\text{kg/cm}^2$ , Sb (111)– $66\text{kg/cm}^2$ , Zn (0001)– $18\text{kg/cm}^2$ ,  $(10\bar{1}0)$ – $180\text{kg/cm}^2$ , AgCl (100)– $\sim 1000\text{kg/cm}^2$ , NaCl (100)– $1000\text{kg/cm}^2$ である。(カッコ内の數字は $\bar{\epsilon}$ り面指數である)。第1表にかかげた結合エネルギーの値及びこれらの値を參照して、Isoviolanthrone等の縮合多環化合物では數+ $\text{kg/cm}^2$ の加壓 (shearing stress は最高 $40\text{kg/cm}^2$ , 多分平均して $10\sim 20\text{kg/cm}^2$ ) にて破斷も起る可能性があると考えられる。(Polanyi<sup>21)</sup>の破斷に對する式 $\sigma d=2F$ より計算すると、 $10^8$ 倍位の大きい値が出る。Zwicky<sup>22)</sup>は NaCl の格子エネルギーよりその破斷に對する shearing stress を計算したが、これは $2000\text{kg/cm}^2$ で、實測値の約20倍である。このように實測値は理論値より極めて低く、これらの事實は分子性結晶の破斷を認める裏書きとなると思う)。

更に市嶋氏<sup>23)</sup>の分子性結晶に於けるラマンスペクトルの研究によつて明瞭にされた、分子の並進運動の強い非調和性を加味すれば、 $\bar{\epsilon}$ りや破斷は、同じ結合エネルギーのものでも、分子性結晶に於いては容易に起るであろうことは明らかである。

以上の考察にもとずいて、粉末壓縮法に於ては、critical pressure 以上では、 $\bar{\epsilon}$ り、破斷を生じ、空隙が埋まり、ブロック的性格を帯びることになる。黒鉛又はカーボンブラックに於いて、critical pressureのあらわれないのは、その大きい結合エネルギー ( $170\text{k. cal}$ ) も大きい影響を有しているのであろう。

## II 分子性結晶と電氣傳導

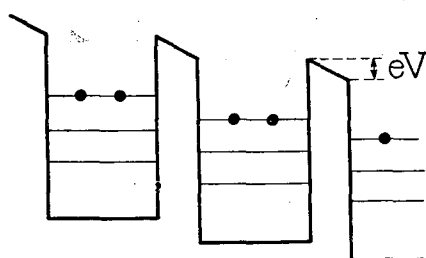
結 晶 の 模 形 分子性色素結晶に對して第1圖のような一次元模形を考える。すなわち、色素分子はこの場合環狀共軛二重結合系を持ち、それ<sup>24)</sup>に對して O. Schmidt の考えた Kastenmodel を適用し、それらを一つの Sommerfeld 形のポテンシャル函に置換え、各ポテンシャル函は、ある高さのポテンシャル障壁によつてへだてられている。ポテンシャル函間の距離はいずれも等間隔で、實際の結晶ではこのようなものが三次元的に擴つていてと考える。色素分子に上述のような模形を考えることは、共軛二重結合系の $\pi$ 電子の自由電子の性質より<sup>25)</sup>妥當で、多環式化合物では、縮合度の増す程金屬性



第 1 圖  
分子性結晶の模形  
(黒丸は最高レベルにある電子)

を増加するものと考えられる。この模形に於いては、色素結晶は小さい金属粒が規則正しく、等間隔で三次元的に並んだものとするのである。

**勵起電子のトンネル効果によるポテンシャル障壁の通過** 分子性結晶の電気傳導性は熱的に勵起された電子のポテンシャル障壁通過の確率によつて決定される。(實測された活性化エネルギーは  $0.5\text{eV}$  の程度の大きさであるから、熱勵起の確率は極めて小さい。なんとならば、 $k=0.8615 \times 10^{-4}\text{eV} \cdot \text{degree}^{-1}$  であり、 $T=300^\circ$  にて  $kT=2.5 \times 10^{-2}\text{eV}$  である)。結晶に印加電圧 (V) が加かつた時、第1圖の模形では、その状態が第2圖のように變化する。障壁のポテンシャル形は鏡像力による補正が望ましいが、大體の傾向を知る目的なので、ここでは角形ポテンシャルを採る。この様な場合、



第 2 圖  
印加電壓による  
ポテンシャル障壁の變化

観測される電流は、整流理論の初期に Wilson, Nordheim, Frenkel 及び Joffe 等<sup>26)</sup> が用いた考え方を適用できる。

いま、傳導帯の存在を假定し、Fermi 分布の上面から傳導帯へ電子を上げるに必要な仕事を  $2E$  とすれば、 $E$  の高さ以上にある電子はポテンシャル障壁をくぐつて、隣接分子へ移ることができる。しかし、これは逆方向から来る電子数と釣合っている。

電圧がかかると、釣合が破れて電流を生ずる。

熱勵起電子密度が充分小さいので、縮退温度以下ではあるが、(縮退温度は  $2000^\circ\text{K}$  以上になる) Fermi 統計でなく、Maxwell-Boltzman 統計によつて取扱われる。そして、この際統計的に見て、多くのポテンシャル函の集合を一塊の金属の如く扱う。すなわち、一つの函内の電子を統計的に扱うのではなくて、多くの函を考えれば、ある函内には相當高いエネルギーの電子を見出す確率があるわけである。このように考えると、Fermi 分布の面から測つて、エネルギーが、 $E$  と  $E+dE$  との間にある電子が、色素分子壁  $1\text{cm}^2$  に入射する数は

$$\frac{4\pi mkT}{h^3} \cdot \exp(-E/kT) dE$$

である。電子がポテンシャル壁を通り抜ける確率、すなわちトンネル効果の確率を  $D$  とすれば、通過する電子数は次のようである。

$$\frac{4\pi mkT}{h^3} \cdot D \cdot \exp(-E/kT) dE \quad \dots\dots(10)$$

電子流による電流は(10)式を  $E$  から  $\infty$  まで積分して得られるので、次のようになる。

$$I = \frac{4\pi me k^2 T^2}{h^3} \cdot \{D\} \cdot \exp(-E_0/kT) \quad \dots\dots(11)$$

$D$  は  $E$  の函数であるが、後に述べるように、この場合ほとんど  $E$  に無關係な常數と見做して差

支えないので、積分から除外し、かりに〔D〕の符號で一應の區別を與えた。

印加電壓  $eV$  のかかつた時には、第2圖のような模形を考えれば、右から左へ抜ける電子による電流は

$$\frac{4\pi me^2 k^2 T^2}{h^3} \cdot [D] \cdot \exp[-(E_0 - eV)/kT] \quad \dots\dots(12)$$

であり、反對方向の電流は

$$\frac{4\pi me^2 k^2 T^2}{h^3} \cdot [D] \cdot \exp[-E_0/kT] \quad \dots\dots(13)$$

である。従つて全電流は次のようになる。

$$I = \frac{4\pi me^2 k^2 T^2}{h^3} \cdot \exp(-E_0/kT) \cdot [\exp(eV/kT) - 1] \cdot [D] \quad \dots\dots(14)$$

電壓が低い場合は (14) 式中の  $\exp(eV/kT)$  を展開して、第1近似で

$$I = \frac{4\pi me^2 k T}{h^3} \cdot V \cdot \exp(-E_0/kT) \cdot [D] \quad \dots\dots(15)$$

となるから、抵抗  $\rho$  は次式で與えられる。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi me^2 k T}{h^3} \cdot \exp(-E_0/kT) \cdot [D] \quad \dots\dots(16)$$

これは二枚の分子層が、接觸面積  $1\text{cm}^2$  で接した時の抵抗の式である。

$1\text{cm}^3$  の立方體について、(16) 式を書改める。各障壁の透過率を  $[D]$ 、 $1\text{cm}^3$  に含まれる分子数を  $P^3$  個とすれば、 $1\text{cm}^3$  の壁を通過して通過する電子数は次のようになる。

$$\frac{4\pi mk T}{h^3} \cdot \exp(-E_0/kT) \cdot \frac{1}{P} \{ [D] + [D]^2 + [D]^3 + \dots \} \quad \dots\dots(17)$$

ここで  $D \ll 1$  であるから、(17) 式は近似的に次のようになる。

$$\frac{4\pi mk T}{h^3} \cdot \exp(-E_0/kT) \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{[D]}{1 - [D]} \quad \dots\dots(18)$$

従つて、この立方體の示す抵抗は、前と同様な取扱いで次のようになる。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi m^2 k T}{h^3} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{[D]}{1 - [D]} \cdot \exp(-E_0/kT) \quad \dots\dots(19)$$

ここで、 $T$  の  $300^\circ \sim 500^\circ \text{K}$  の變化では最初の項は指數項に比べて變化が小さいので、

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{4\pi me^2 k T}{h^3} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{[D]}{1 - [D]} \quad \dots\dots(20)$$

とおき、常數項とすれば、(19) 式は

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \exp(-E_0/kT)$$

あるいは

$$\rho = \rho_0 \exp(E_0/kT) \quad \dots\dots(21)$$

となり、これは眞性半導體の抵抗を示す式で、赤松・井口兩氏<sup>3)</sup>の得た實驗式と一致する。

**實測値より分子間距離の算出** 實測された $\rho_0$ の數値を用いて、分子間距離を求めてみる。(20)式より

$$\rho_0 = \frac{h^3}{4\pi m e^2 k T} \cdot P \cdot \frac{1 - \{D\}}{\{D\}} \quad (\text{e.s.u.})$$

である。 $T = 300^\circ\text{K}$ とし、かつ $P^3 = 10^{22}$ と採り、實用單位に換算すると、

$$\frac{h^3}{4\pi m e^2 k T} = 10^{-8} \text{ ohm}$$

から、

$$\rho_0 = 10^{-1} \frac{1 - \{D\}}{\{D\}} \quad \dots\dots(22)$$

となる。 $\{D\} \ll 1$ であるから、更に簡略して近似的に

$$\{D\} = \frac{10}{\rho_0} \quad \dots\dots(23)$$

となる。

次に $\{D\}$ とポテンシャル関間の距離 $d$ との關係を求める。トンネル效果の透過係數 $D$ は $d$ とポテンシャルの高さ(電子親和力) $W$ 、電子の運動エネルギー $E$ 、印加電壓 $V$ の函數で、鏡像力を考えないならば、近似的に次式で與えられる。

$$D = \exp \left( -\gamma \cdot \sqrt{W} \cdot d + \frac{E \gamma \cdot d}{2\sqrt{W}} + \frac{\gamma \cdot V \cdot e \cdot d}{4\sqrt{W}} \right) \quad \dots\dots(24)$$

ここに、 $\gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}$ である。 $E$ の各値に對して考慮するので、

$$\{D\} = \int_0^\infty D \cdot dE \quad \dots\dots(25)$$

となるが、色素分子結晶に於いては障壁が充分高いと考えられるので、

$$E \ll \sqrt{W}, \quad eV \ll \sqrt{W}$$

となるため、第2, 3項を近似的に省略することができ、積分の必要がなくなり、簡単に次のようになる。

$$\{D\} = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m \cdot W} \cdot d \right\} \quad \dots\dots(26)$$

この式を用いると、 $\{D\}$ と $W$ の値より、 $d$ を知ることができる。定數に數値を入れると、(26)式は次のように變形できる。

$$d = 2.1 (\ln \rho_0 + 1) \frac{1}{\sqrt{W}} \quad (\text{\AA} - \text{eV 單位}) \quad \dots\dots(27)$$



ポテンシャル障壁の高さ(仕事函数)を傳導帯の底と見做し、 $W=2E=\Delta E$ とし、實測の $\rho_0$ 、 $\Delta E$ を用いて、(27)式より $d$ の計算を行つた。結果は第2表のようである。

第2表  $\rho_0$ と $\Delta E$ より計算されたポテンシャル障壁間距離

物質名	實測値(赤松・井口)		理論値
	$\rho_0$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\Delta E$ (eV)	$d$ (Å)
1 Isoviolanthrone	$1.5 \times 10^3$	0.75	9.0
2 Isoviolanthrene	$6.3 \times 10^6$	0.82	14.5
3 Violanthrone	$2.9 \times 10^3$	0.78	8.5
4 Violanthrene	$6.85 \times 10^6$	0.85	14.0
5 Ovalene	$3.1 \times 10^5$	1.13	11.0
6 Pyranthrone	$3.7 \times 10^6$	1.06	12.5
7 Pyranthrene	$2.0 \times 10^7$	1.07	14.5
8 Meso-naphthodanthrone	$6.0 \times 10^6$	1.30	13.5
9 Meso-naphthodanthrene	$1.8 \times 10^8$	1.2	16.0
10 Anthanthrone	$9.3 \times 10^3$	1.70	5.5
11 Anthanthrene	$3.4 \times 10^4$	1.67	7.0
12 Hydrovilanthrene	$3.0 \times 10^5$	3.4	6.5

$d$ の計算値は5~15Åの間に散在している。それらの値は、縮合多環化合物の最近接分子の最短距離3.6~4.0Åに比して、1~4倍の大きさとなつてゐる。しかし、理論の基礎が結晶構造に對して何等の考察を行つていないこと、多くの近似を行つてゐることより見て、比較的よい一致であると思う。換言すれば、色素の分子性結晶に於ては、勵起電子がトンネル効果によつて分子間を移動でき、電流を生ずると考えることができる。その際、抵抗の溫度變化は

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/2kT)$$

の式で示され、眞性半導體的性格を示すことになる。

## 文 献

- (1) 綜説“有機半導體”，赤松，科學，24，282 (1954)
- (2) A. T. Vartanyan, J. Phys. Chem. (U. S. S. R.) 20, 1065 (1946), Chem. Abstr. 41, 2988 (1947)
- (3) R. C. Nelson, J. Chem. Phys. 19, 798 (1951)
- (4) H. Akamatsu and H. Inokuchi, J. Chem. Phys. 18, 810 (1950), H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 222 (1951), 25, 28 (1952)
- (5) H. Akamatsu and H. Inokuchi, J. chem. Phys. 20, 1481 (1952), H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 22 (1954)
- (6) D. D. Eley et al, Trans. Farad. Soc. 49, 79 (1953)
- (7) R. C. Nelson, J. Chem. Phys. 22, 885, 890, 892 (1954)
- (8) R. Suhrmann et al, Z. Physik, 94, 742 (1935)
- (9) 縮退した最高エネルギーレベルは、隣接分子の影響で當然スプリットし、帶構造になる。Winston

- (1951). Coulson and Rushbrook (1948) はその可能性を示している。
- (10) E. Rhyschekewitch, Z. Elektrochem. 28, 289 (1922)
  - (11) J. Brunner and H. Hammersmid, *ibid* 40, 10 (1934)
  - (12) 高橋, 日化, 71 361 (1950)
  - (13) R. Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, 7, 217 (1929). cf. W. Meisner, Handbuch d. exp. Physik, 11-2, 160 (1935)
  - (14) 赤松, 井口, 日化, 70, 185 (1949)
  - (15) F. Seitz and T. A. Read, J. Appl. Phys. 12, 100, 170, 470, 538 (1941)
  - (16) A. Kochendörfer, Z. Krist. 97, 263 (1937), Z. Physik. 108, 244 (1938)
  - (17) H. Eyring et al, Ind. Eng. Chem. 33, 430 (1941), cf. The Theory of Rate Processes (1941)
  - (18) 例えば文献 (15). 邦語では橋口, 化學物理 No. 1, 20 (1949)
  - (19) R. Becker, Physik. Z. 26, 919 (1926)
  - (20) 例えば文献 (15)
  - (21) M. Polanyi, Z. Physik. 7, 323 (1921)
  - (22) F. Zwicky, Physik, Z. 24, 131 (1923)
  - (23) 市島, 日化, 71, 485 (1950)
  - (24) O. Schmidt, Z. Physik. Chem. B 39, 59 (1938), B 42, 83 (1939)
  - (25) 例えば, 押田, 日本物理學會誌, 6, 233 (1951)
  - (26) F. Mott and W. Gurney, "Electronic processes in ionic crystals" (1940), Chapter V  
参照